

## 明 細 書

## オルガノシランの製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、半導体製造における成膜原料、あるいは有機合成に有用なオルガノシランの製造法に関するものである。

## 発明の背景

- [0002] オルガノシラン、特に、メチルシラン( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ )、トリメチルシラン( $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ )は、半導体デバイス製造におけるCVD成膜材料として有用な材料ガスであり、特に近年では低誘電率絶縁膜の材料ガスとして注目されている。オルガノシランを製造する方法は、ジエチルエーテル( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )やジメトキシエタン(DME)、ジグリム(DGM)、テトラヒドロフラン(THF)といった極性有機溶媒中で水素化アルミニウムリチウム( $\text{LiAlH}_4$ )等の還元剤を使用する方法が一般的であり、生成物の純度、収率も優れている。従来、 $\text{LiAlH}_4$ による還元反応は、極性溶媒中でのみ生じ、ヘキサン、ヘプタンのような極性のない炭化水素系溶媒では、反応が生じないとされており、オルガノシランの反応溶媒についても極性溶媒を用いた反応例以外は文献等で開示されていない。また、本発明で使用される芳香族炭化水素系有機溶媒の一つであるトルエン溶媒中において、シクロヘキサノンの $\text{LiAlH}_4$ 還元が試みられているが、還元により得られるはずのシクロヘキサノールは確認されていない(非特許文献1)。一般に $\text{LiAlH}_4$ 還元は、有機溶媒中に $\text{AlH}_4^-$ イオンが解離生成して、これが反応物質に作用して反応が生じると考えられている。したがって、 $\text{LiAlH}_4$ を溶解できる極性溶媒でのみ反応が進行し、トルエンのように極性のほとんどない溶媒中では、 $\text{LiAlH}_4$ を溶解できないため反応が生じないと考えられている。

- [0003] 極性溶媒を用いたオルガノシランの合成例としては、例えば、DME溶媒を用いてトリメチルクロシラン( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ )と $\text{LiAlH}_4$ とを還流下 $86^\circ\text{C}$ の温度で反応させることにより $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を85%の収率で合成する方法が記載されている(非特許文献2)。また、DGM溶媒を用いてエトキシトリメチルシラン( $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ )と $\text{LiAlH}_4$ とを $50\sim 70^\circ\text{C}$ の温度で反応させることにより $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を91%の収率で合成する方法が

記載されている(特許文献1)。

- [0004] しかしながらこれら極性溶媒を用いる方法では、反応終了後の残液中に溶媒和したオルガノシランが残存してしまい、その回収が困難であることから収率の低下を招いた。また、反応残液を処理する場合、ジエチルエーテル以外の溶媒は全て水溶性であり、水で処理すると溶媒の回収が困難であった。反応残液から溶媒を蒸発回収する方法を用いた場合においても、溶媒の極性が高いため残渣との分離が困難であり、溶媒の回収利用が極めて困難であった。

特許文献1:WO 01/58908号公報

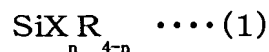
非特許文献1:J. Chem. Res. (S), 1, 24(1990)

非特許文献2:J. Amer. Chem. Soc., 83, 1916(1961)

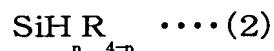
### 発明の概要

- [0005] 本発明の目的は、従来の極性溶媒が持つ問題点を解消し、高純度なオルガノシランを高収率で生産性良く製造する方法を提供することである。

- [0006] 本発明に依れば、式(1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1〜3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)で表されるオルガノシランを還元し、対応する式(2)



(ただし、nは1〜3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)で表されるオルガノシランを製造する製造方法であって、反応溶媒として芳香族炭化水素系有機溶媒を用い、水素化剤として水素化アルミニウムリチウムを用いることを特徴とするオルガノシランの製造方法が提供される。

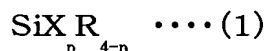
### 詳細な説明

- [0007] 本発明の方法によれば、反応に使用した溶媒を容易に回収でき、高純度なオルガノシランを高収率で生産性良く製造できる。
- [0008] 本発明によれば、水に不溶な微極性溶媒を用いるために、反応残液を水洗、分液処理することにより容易に溶媒を回収することができる。また、極性がほとんどないために反応で生成したオルガノシランをほとんど全量回収することができ、非常に高収

率に製造可能となる。更には、芳香族炭化水素は、一般に沸点が高いため、生成するオルガノシラン中に同伴される溶媒量も少なく、半導体成膜材料ガスとして使用する場合に要求される超高純度も比較的容易に達成できる。

[0009] 本発明に依れば、原料であるオルガノハロシラン等と $\text{LiAlH}_4$ とを微極性溶媒である芳香族炭化水素系溶媒中で40～120℃の条件で反応させることによりオルガノシランを製造できる。この場合、副生する $\text{LiAlCl}_4$ が触媒となる自触媒反応であること見出し、特に反応開始時に $\text{LiAlCl}_4$ を添加しておくことで、初期の反応速度が飛躍的に大きくなり、安全かつ安定にオルガノシランを製造することができることを見出した。

[0010] 以下、本発明を例示的に詳述する。本発明で原料に使用するオルガノハロシラン等としては、式(1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)で表されるものである。Rとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、及びアリール基であり、Rが複数存在する場合には、これらが互いに同一のものでも異なったものが混在したものでも良い。Xとしては、例えばフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、メキシ基、エトキシ基等のものが使用できる。通常、入手が容易で安価なクロロ基のものが好ましく使用できる。

[0011] 使用する溶媒としては、芳香環を含む炭化水素系溶媒であればよいが、 $\text{AlCl}_4^-$ イオンを解離溶解することができるものでなければならない。具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、アニソールなどがあげられる。

[0012] 本発明において、反応を円滑に進行させるためには、触媒の添加が不可欠である。すなわち、極性の乏しい芳香族炭化水素系溶媒においては、触媒が存在しない場合には、 $\text{LiAlH}_4$ の還元力が低く、反応が極めて遅い。触媒としては、 $\text{AlCl}_4^-$ イオンを放出する物質であれば特に限定されない。具体的には、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaAlCl}_4$ 、 $\text{KAlCl}_4$ 等が挙げられるが、 $\text{LiAlCl}_4$ が特に好ましい。原料のオルガノハロシラン等に塩化物を使用する場合には、反応の進行とともに $\text{LiAlCl}_4$ を副生するため、自触媒反応となる。このため、無触媒で反応させると反応初期には反応速度が遅く、反応の進行と

もに反応速度が飛躍的に増大する。その結果、原料の塩化物の導入速度が速い場合には、しばしば反応が一気に生じて暴走するので極めて危険である。 $\text{LiAlH}_4$ の反応触媒としては、 $\text{AlCl}_3$ が有名であるが、本発明においてはほとんど触媒として働かない。

[0013] 触媒には、 $\text{LiAlCl}_4$ そのものを用いても良いが、入手が容易な $\text{LiCl}$ と $\text{AlCl}_3$ との1:1混合物を用いても良い。また、原料に塩化物を使用する場合には、反応残液で生成した $\text{LiAlCl}_4$ の一部を再利用することも可能である。触媒添加量は、溶媒への溶解度以上仕込むことが好ましい。例えば、トルエンを溶媒として用いる場合には、0.02g/ml以上添加することが好ましい。

[0014] 本発明において、反応温度は40℃～120℃、好ましくは60～100℃で反応を行う。40℃未満では還元能力が低く反応が非常に遅くなり、120℃超では、 $\text{LiAlH}_4$ の分解反応が生じて危険である。

[0015] 反応終了後は反応器を加温あるいは減圧とすることで、溶媒中に溶解したオルガノシランを回収することができる。溶解したオルガノシランは溶媒和を受けないため、溶存しているオルガノシランの全量が回収可能である。原料に塩化物を使用する場合には、反応残液は直ちに溶媒層と $\text{LiAlCl}_4$ の残渣層との2層に分離するため、分液することで残渣と溶媒を容易に分離することが可能である。回収した溶媒中には $\text{LiAlCl}_4$ が溶解しているため、これを再び反応に使用することにより触媒を新たに添加する必要がなくなる。

[0016] また、残液の処理は、塩酸洗浄や水洗浄を行い分液することで純粋な溶媒を容易に回収することが可能である。

[0017] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0018] 実施例1

還流器を備えた500ml-ガラス製フラスコをヘリウムガスで置換した。フラスコに1.16g(0.031mol)の $\text{LiAlH}_4$ と30mlのトルエンを入れて攪拌し、80℃に昇温後、14ml(0.110mol)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ を10minで滴下した。滴下直後のガス発生はほとんど無かったが、滴下とともに徐々にガス発生が生じ、1/3滴下した点で急激な発泡

が観察された。発生したガスは、還流器を通し、液体窒素で冷却されたトラップに全量捕集して重量を測定した。また、捕集ガスをガスクロマトグラフ分析計、ガスクロマトグラフ質量分析計により同定、定量した。得られたガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度96.9vol%、収率92.5%であった。

[0019] 実施例2

フラスコに $\text{LiAlH}_4$ とともに0.6g(0.004mol)の $\text{LiAlCl}_4$ を触媒として添加する以外は実施例1と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度98.1vol%、収率92.7%であった。

[0020] 実施例3

フラスコに $\text{LiAlH}_4$ とともに0.5g(0.004mol)の $\text{AlCl}_3$ と0.13g(0.003mol)の $\text{LiCl}$ とを触媒として添加する以外は実施例1と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度97.8vol%、収率94.4%であった。

[0021] 実施例4

トルエンのかわりに反応残液の溶媒層の液を30ml使用する以外は実施例1と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度92.4vol%、収率94.3%であった。

[0022] 実施例5

トルエンのかわりにキシレンを30ml使用する以外は実施例3と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度96.3vol%、収率95.4%であった。

[0023] 実施例6

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ のかわりに $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ を4ml(0.037mol)滴下する以外は実施例3と同一の方法で反応させた。 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激

な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ であり、純度96.8vol%、収率93.1%であった。

[0024] 実施例7

反応温度を40℃とする以外は実施例3と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められたが、ガスの発生量は少なく、滴下終了後もガス発生が続き、6hr後に反応が終了した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度94.8vol%、収率81.3%であった。

[0025] 実施例8

反応温度を120℃とする以外は実施例3と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度93.5vol%、収率78.1%であった。

[0026] 実施例9

最初の温度を25℃とする以外は実施例3と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下終了までガス発生は、ほとんどなかった。攪拌しながら80℃まで加温すると、5min後(80℃)に急激な発泡が観測されたので、発生したガスをトラップに捕集した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度93.5vol%、収率91.1%であった。

[0027] 実施例10

還流器を備えた1.5L-ステンレス鋼製反応器をヘリウムガスで置換した。反応器に24.85g(0.655mol)の $\text{LiAlH}_4$ 、5.02g(0.038mol)の $\text{AlCl}_3$ 、1.60g(0.038mol)の $\text{LiCl}$ 、および321mlのトルエンを入れて攪拌し、80℃に昇温後、300ml(2.364mol)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ を3hrで滴下した。滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度98.0vol%、収率96.6%であった。反応後の反応残液に1%-塩酸300mlを加え、下層より水層を抜き出した。上層の有機層は、318ml得られ、純度99%以上のトルエンであった。

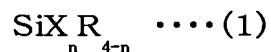
[0028] 比較例

トルエンのかわりにテトラヒドロフラン(THF)を30ml溶媒として使用し、反応温度を

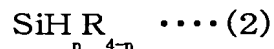
室温とする以外は実施例1と同一の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度76.2vol%、収率71.4%であった。

## 請求の範囲

[1] 式(1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1〜3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)で表されるオルガノシランを還元し、対応する式(2)



(ただし、nは1〜3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)で表されるオルガノシランを製造する製造方法であって、反応溶媒として芳香族炭化水素系有機溶媒を用い、水素化剤として水素化アルミニウムリチウムを用いることを特徴とするオルガノシランの製造方法。

[2] 反応温度が40〜120℃であることを特徴とする請求項1記載のオルガノシランの製造方法。

[3] 有機溶媒中に $\text{AlCl}_4^-$ イオンを放出する物質を触媒として使用することを特徴とする請求項1、2いずれかに記載のオルガノシランの製造方法。

[4] 触媒が $\text{LiAlCl}_4$ であることを特徴とする請求項3記載のオルガノシランの製造方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-331548 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-2
A	LUKEVICS et al., ULTRASOUND-INDUCED HETEROGENEOUS REDUCTION OF HALO, ALKOXY AND AMINO DERIVATIVES OF GROUP IVB ELEMENTS WITH LITHIUM ALUMINIUM HYDRIDE, Tetrahedron Letters, 1984, Vol.25, No.13, pages 1415 to 1416	1-4
A	JENN et al., Synthesis of Tricyclopolyproprenols via a Radical Addition and a Stereoselective Elimination., Part I: Methodology, Tetrahedron, 1998, Vol.54, No.1-2, pages 97 to 106 (particularly, page 104, lines 11 to 21)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report  
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07F7/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07F7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2004-331548 A(三井化学株式会社) 2004. 11. 25, 特許請求の範囲, 【0010】 段落(ファミリーなし)	1 - 2
A	LUKEVICS et al. ULTRASOUND-INDUCED HETEROGENEOUS REDUCTION OF HALO, ALKOXY AND AMINO DERIVATIVES OF GROUP IVB ELEMENTS WITH LITHIUM ALUMINIUM HYDRIDE, Tetrahedron Letters, 1984, Vol. 25, No. 13, p. 1415-1416	1 - 4
A	JENN et al. Synthesis of Tricyclopolyprenols via a Radical Addition and a Stereoselective Elimination. Part. I: Methodology, Tetrahedron, 1998, Vol. 54, No. 1-2, p. 97-106 (とくにp. 104の第11-21行)	1 - 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 2005

国際調査報告の発送日

08. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483